

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-121462

(43)Date of publication of application : 23.04.2002

(51)Int.Cl. C09D123/28
B05D 1/36
B05D 7/02
B05D 7/24
C08J 7/04
C09D 5/00
C09D175/04
// C08L 23:10

(21)Application number : 2000-312753 (71)Applicant : KANSAI PAINT CO LTD

(22)Date of filing : 13.10.2000 (72)Inventor : SEIKE KOICHI
KATO TADAHIRO
SUZUNO JUN
ONO KEITA

(54) PRIMER FOR PLASTIC

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain a primer for plastics capable of forming a film having excellent adhesion, recoat adhesion, etc., and to provide a method for coating a plastic molded product using the primer.

SOLUTION: This primer for the plastics is characterized as comprising (A) a chlorinated polyolefin having 16-22 wt.% chlorine content, $\leq 80^{\circ}$ C melting point and 30,000-120,000 weight-average molecular weight, (B) a blocked polyisocyanate prepared by blocking an isocyanurate type aliphatic and/or alicyclic polyisocyanate with a dialkyl malonate and an acetoacetic ester and (C) a polyol resin. The method for coating the plastic molded product is characterized by coating the plastic molded product with the primer for the plastics and then coating the resultant coated surface with a color base coating and a clear coating.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 06.09.2002

[Date of sending the examiner's decision
of rejection]

[Kind of final disposal of application other
than the examiner's decision of rejection]

or application converted registration]
[Date of final disposal for application]
[Patent number]
[Date of registration]
[Number of appeal against examiner's
decision of rejection]
[Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]
[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-121462

(P2002-121462A)

(43) 公開日 平成14年4月23日 (2002. 4. 23)

(51) Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	テームコード (参考)
C 0 9 D 123/28		C 0 9 D 123/28	4 D 0 7 5
B 0 5 D 1/36		B 0 5 D 1/36	Z 4 F 0 0 6
7/02		7/02	4 J 0 3 8
7/24	3 0 2	7/24	3 0 2 G
			3 0 2 T
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 9 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2000-312753(P2000-312753)

(22) 出願日 平成12年10月13日 (2000. 10. 13)

(71) 出願人 000001409

関西ペイント株式会社

兵庫県尼崎市神崎町33番1号

(72) 発明者 清塚 幸一

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

(72) 発明者 加藤 忠弘

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

(72) 発明者 鈴野 純

神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関

西ペイント株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 プラスチック用プライマー

(57) 【要約】

【課題】 付着性、リコート付着性などのすぐれた塗膜を形成するプラスチック用プライマー、及びこのプライマーを使用したプラスチック成型品の塗装方法を提供する。

【構成】 塩素含有率が16～22重量％、融点が80℃以下で、かつ重量平均分子量が30000～120000である塩素化ポリオレフィン(A)、イソシアネート型脂肪族及び／又は脂環式ポリイソシアネートをマロン酸ジアルキルエステル及びアセト酢酸エステルでブロックしたブロックポリイソシアネート(B)及びポリオール樹脂(C)を含有することを特徴とするプラスチック用プライマー。プラスチック成型品に、上記のプラスチック用プライマーを塗装し、ついでその塗面に、着色ベース塗料及びクリア塗料を塗装することを特徴とするプラスチック成型品の塗装方法。

(2)

特開2002-121462

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】塩素含有率が16～22重量％、融点が80℃以下で、かつ重量平均分子量が30000～120000である塩素化ポリオレフィン(A)、イソシアヌレート型脂肪族及び／又は脂環式ポリイソシアネートをマロン酸ジアルキルエステル及びアセト酢酸エステルでブロックしたブロックポリイソシアネート(B)及びポリオール樹脂(C)を含有することを特徴とするプラスチック用プライマー。

【請求項2】プラスチック成型品に、上記請求項1記載のプラスチック用プライマーを塗装し、ついでその塗面に、着色ベース塗料及びクリア塗料を塗装することを特徴とするプラスチック成型品の塗装方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、付着性、リコート付着性などのすぐれた塗膜を形成するプラスチック用プライマー、及びこのプライマーを使用したプラスチック成型品の塗装方法に関する。

【0002】

【従来の技術とその課題】自動車外板部、家庭製品などの部材として金属に代って、エチレン、プロピレンなどのオレフィンを含むポリオレフィンの成型品が多く使用されている。そして、これらの成型品にポリイソシアネート化合物を含有する2液型上塗り塗料を塗装するにあたり、上塗り塗料と成型品との付着性を向上させるために、塩素化ポリオレフィンを含有するプライマーがあらかじめ塗装されている。

【0003】しかしながら、ポリオレフィン成型体にこれまで含有されていたゴム成分(例えば、スチレンブタジエンゴム、イソブレンゴムなど)や水酸基含有ポリオレフィンを減量したり又は全く添加されないことが多くなったために、かかるプライマーでは成型品との付着性が低下するという欠陥が発生している。

【0004】又、ポリオレフィン成型体にプライマー及び上塗り塗料を塗装した後、補修塗装が行われることがある。具体的には、通常、ゴミ、ブツなどを除去するために塗膜を研磨(サンディング)し、次いでその部分にプライマー及び上塗り塗料を再び塗装(リコート)することによって行われているが、研磨された部分及びその周辺部の上塗り塗料と補修塗装によって塗り重ねたプライマー塗膜との間付着性が十分でないという欠陥を有していることが指摘されている。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明の目的は、ゴム成分及び水酸基含有ポリオレフィンが減量されたり又は全く添加されていないポリオレフィン成型体などに対する付着性、及びリコート付着性が改良された塗膜を形成するプラスチック用プライマーに関し、鋭意研究の結果、特定の塩素化ポリオレフィン及びブロックポリイソシア

2

ネートを使用し、これらをポリオール樹脂と併用してなるプライマーが、その目的を達成することを見出し、本発明を完成した。

【0006】すなわち、本発明によれば、塩素含有率が16～22重量％、融点が80℃以下で、かつ重量平均分子量が30000～120000である塩素化ポリオレフィン(A)、イソシアヌレート型脂肪族及び／又は脂環式ポリイソシアネートをマロン酸ジアルキルエステル及びアセト酢酸エステルでブロックしたブロックポリイソシアネート(B)及びポリオール樹脂(C)を含有することを特徴とするプラスチック用プライマー(以下、本プライマーという)が提供される。

【0007】さらに、本発明は、プラスチック成型品に本プライマーを塗装し、ついでその塗面に、着色ベース塗料及びクリア塗料を塗装することを特徴とするプラスチック成型品の塗装方法(以下、本方法という)も包含する。

【0008】

【発明の実施の態様】以下に、本発明による本プライマー及び本方法について具体的に説明をする。

【0009】本プライマーを塗装する被塗物としてのプラスチック成型品は、例えば、バンパー、スポイラー、グリル、フェンダーなどの自動車外板部、さらに家庭用製品の外板部などに使用されているプラスチック成型品などがあげられ、これらの材質として、例えば、エチレン、プロピレン、ブチレン、ヘキセンなどの炭素数が2～10のオレフィン類から選ばれた1種又は2種以上を重合せしめてなるポリオレフィンが特に好適であるが、これら以外に、ポリカーボネート、ABS樹脂、ウレタン樹脂及びナイロンなどにも本プライマーを適用することができる。

【0010】これらのプラスチック成型品は、本プライマーの塗装に先立ち、それ自体既知の方法で、脱脂処理、水洗処理などを適宜行なっておくことができる。

【0011】本プライマーは、塩素含有率が16～22重量％、融点が80℃以下で、かつ重量平均分子量が30000～120000である塩素化ポリオレフィン(A)、イソシアヌレート型脂肪族及び／又は脂環式ポリイソシアネートをマロン酸ジアルキルエステル及びアセト酢酸エステルでブロックしたブロックポリイソシアネート(B)及びポリオール樹脂(C)を含有し、これらを有機溶剤に混和、分散せしめることにより調製でき、さらに必要に応じて着色顔料、体質顔料、導電性フィラーなどを併用することも包含される。

【0012】(A)成分：塩素含有率が16～22重量％、融点が80℃以下で、かつ重量平均分子量30000～120000の範囲内に包含される塩素化ポリオレフィンである。

【0013】この(A)成分のベースとなるポリオレフィンは、エチレン、プロピレン、ブチレン、ヘキセンな

特開2002-121462

(3)

3

どの炭素数が2～10のオレフィン類から選ばれた1種又は2種以上を重合せしめてなる(共)重合体である。又、さらに、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、フマル酸などの不飽和カルボン酸、(メタ)アクリル酸のアルキルエステル、スチレン、アクリロニトリルなどの他の重合性単量体で既知の方法に従って共重合又はグラフト重合変性したポリオレフィンも適用できる。これらの重合性単量体はオレフィン類に対して50重量%以下、特に30重量%以下が適している。

【0014】これらのポリオレフィン(他の重合性単量体との共重合体、グラフト重合体も含む、以下同様)の塩素化は、例えば、これらの有機溶剤溶液又は分散液に塩素ガスを吹き込むことによって行われ、反応温度は50～120℃で行なうことが好ましく、(A)成分(固形分)中の塩素含有率は16～22重量%、好ましくは18～20重量%の範囲内である。又、(A)成分の融点は80℃以下、好ましくは50～75℃、重量平均分子量は30000～120000、好ましくは50000～80000の範囲内に含まれていることが適している。(A)成分の塩素含有率、融点及び重量平均分子量のいずれかがこれらの範囲から逸脱すると本発明の目的が達成されず、好ましくない。

【0015】(A)成分の融点は、熱機械分析装置「TMA-50H型」(島津製作所製、商品名)を使用し、塩素化ポリオレフィンを80℃で加熱し試料フィルムとし、荷重1g/cm²、昇温速度3℃/分にて変位を測定し、急激に荷重針が射入し始める点を融点とした。融点の調整はポリオレフィンの組成、特にエチレン、αオレフィンモノマー量を変化させることにより行なうことができる。

【0016】(B)成分：イソシアヌレート型脂肪族及び/又は脂環式ポリイソシアネートをマロン酸ジアルキルエステル及びアセト酢酸エステルでブロックしたブロックポリイソシアネート。

【0017】この(B)成分は、イソシアヌレート化した脂肪族及び/又は脂環式のポリイソシアネート化合物の遊離のイソシアネート基をマロン酸ジアルキルエステル及びアセト酢酸エステルの両者でブロックしたブロックポリイソシアネートである。

【0018】ブロック前のポリイソシアネート化合物は、ヒドロキシル化合物によって変性されていてもよく、この変性は、水酸基とイソシアネート基とのウレタン化反応であって、ポリイソシアネートをイソシアヌレート化反応の前又は後のいずれでもよいが、変性はイソシアヌレート化反応前に行なうことが好ましい。

【0019】イソシアヌレート化に使用するポリイソシアネート化合物は、1分子中に2個のイソシアネート基を有する脂肪族及び/又は脂環式のジイソシアネート化合物が好ましく、例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、ヘキサメチレ

4

ンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、リンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ビス(イソシアネートメチル)シクロヘキサン、ジシクロヘキシルメタンジイソシアネートなどがあげられ、このうちヘキサメチレンジイソシアネート及びイソホロンジイソシアネートは塗膜の耐候性などがすぐれているので好ましい。

【0020】変性に使用されるヒドロキシ化合物は1分子中に1個又は2個以上の水酸基を有する化合物であり、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール、フェノールなどのモノヒドロキシ化合物、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ペンタンジオール、ヘキサジオール、シクロヘキサジオール、ジメチロールシクロヘキサン、ネオペンチルグリコール、トリメチロールブタンジオールなどのジヒドロキシ化合物、トリメチロールプロパン、グリセリン、ペンタエリスリトールなどの多価ヒドロキシ化合物、水酸基含有アクリル樹脂、水酸基含有ポリエステル樹脂、水酸基含有ポリエーテル樹脂などがあげられる。

【0021】ヒドロキシ化合物による変性は、イソシアネート基に対する水酸基の量が0.1～2.0当量%、好ましくは0.5～1.5当量%、より好ましくは1～1.0当量%が適している。ヒドロキシ化合物とイソシアネート基とのウレタン化反応は、-20～150℃の温度範囲で行なうことができる。

【0022】イソシアヌレート化反応は既知の方法で行なうことができ、反応を促進するために、例えば、テトラメチルアンモニウム、テトラエチルアンモニウム、テトラブチルアンモニウムなどのテトラアルキルアンモニウムのハイドロオキシドや有機酸塩；トリメチルヒドロキシエチルアンモニウム、トリメチルヒドロキシプロピルアンモニウム、トリエチルヒドロキシエチルアンモニウム、トリエチルヒドロキシプロピルアンモニウムなどのヒドロキシルアルキルアンモニウムのハイドロオキシドや有機酸塩；酢酸、カプロン酸、オクチル酸、ミリスチン酸などのアルキルカルボン酸のアルカリ金属塩；及び上記のアルキルカルボン酸の銅、亜鉛、鉛などの金属塩；ヘキサメチレンジシラザンなどのアミノシリル基含有化合物などの触媒を使用することができる。この触媒濃度はイソシアネート化合物に対して10ppm～1.0重量%の範囲内が適している。

【0023】イソシアヌレート化反応は有機溶剤の存在の有無に関わらず行なうことができる。有機溶剤としてはイソシアネート基に対して不活性な溶剤を用いることが必要である。反応温度は、通常、20～160℃、好ましくは40～130℃である。反応が終点に達すると、例えば、スルホン酸、りん酸などにより触媒を失活させ、反応を停止することが好ましい。そして、未反応物及び有機溶剤を除去して、イソシアヌレート型ポリイソシアネートが得られる。

(4)

特開2002-121462

5

6

【0024】かくして得られる（必要によりヒドロキシ化合物で変性した）イソシアネート型ポリイソシアネートのブロック剤として、マロン酸ジアルキルエステル及びアセト酢酸エステルを併用する。マロン酸ジアルキルエステルとしては、例えば、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、マロン酸ジイソプロピル、マロン酸ジ n -ブチル、メチルマロン酸ジエチル、マロン酸ベンジルメチル、マロン酸ジフェニルなどが、アセト酢酸エステルとしては、例えば、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸イソプロピル、アセト酢酸 n -ブチル、アセト酢酸ベンジル、アセト酢酸フェニルなどがあげられる。マロン酸ジアルキルエステルはイソシアネート基に対して30～90当量%、特に50～80当量%、アセト酢酸エステルはイソシアネート基に対して10～30当量%、特に20～50当量%の範囲内が適している。これらの2種類のブロック剤以外に、例えば、アルコール系、フェノール系、オキシム系、アミン系、酸アミド系、イミダゾール系、ピリジン系、メルカプタン系あどのブロック剤をイソシアネート基に対して、20

【0025】(C)成分：ポリオール樹脂。この(C)成分は、1分子中に2個以上の水酸基を有する化合物であって、上記した(A)成分及び(B)成分は含まれない。具体的には、1分子中に2個以上の水酸基を有するポリエステル樹脂及びアクリル樹脂などが好適に使用できる。

【0026】水酸基含有ポリエステル樹脂は、例えば、多塩基酸と多価アルコールとをそれ自体既知の方法で、水酸基過剰でエステル化反応せしめることによって得ることができる。多塩基酸は1分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物であって、例えば、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、テトラヒドロフタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、ピロメリット酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、アゼライン酸、ハイミック酸、コハク酸、ヘット酸及びこれらの無水物などがあげられる。多価アルコールは1分子中に2個以上の水酸基を有する化合物であって、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、プロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトールなどがあげられる。水酸基の導入は、例えば、1分子中に3個以上の水酸基を有する多価アルコールを併用することによって行なうことができる。また、ポリエステル樹脂として、大豆油脂肪酸、脱水ひまし油脂肪酸などの脂肪酸などで変性された脂肪酸変性ポリエステル樹脂も使用できる。

【0027】水酸基含有ポリエテル樹脂の水酸基価は1

0～100、特に50～85、酸価は50以下、特に1～30、数平均分子量は2000～100000、特に3000～30000の範囲内が適している。

【0028】水酸基含有アクリル樹脂は、水酸基含有単量体、アクリル系単量、さらに必要に応じてその他の単量体を重合することによって得られる。水酸基含有単量体は、1分子中に水酸基及び重合性不飽和結合を有する化合物であり、例えば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートなどの(メタ)アクリル酸と炭素数が2～10アルケングリコールとのモノエステル化合物があげられる。アクリル系単量体は、(メタ)アクリル酸と炭素数が1～20モノアルコールとのモノエステル化合物があげられ、例えば、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリルなどがあげられる。その他の単量体は、この水酸基含有単量体及びアクリル系単量体以外の、1分子中に1個以上の重合性不飽和結合を有する化合物であり、例えば、(メタ)アクリル酸、マレイン酸、(メタ)アクリル酸グリシジル、(メタ)アクリルアミド、アクリロニトリル、スチレン、酢酸ビニル、塩化ビニルなどがあげられる。これらの単量体の重合反応は既知の方法、例えば、溶液重合などにより行なうことができる。水酸基含有アクリル樹脂の水酸基価は10～100、特に50～80、酸価は50以下、特に1～30、数平均分子量は2000～100000、特に3000～50000の範囲内が適している。

【0029】本プライマーは、上記した(A)成分：塩素含有率が16～22重量%、融点が80℃以下で、かつ重量平均分子量が30000～120000である塩素化ポリオレフィン、(B)成分：イソシアネート型脂肪族及び/又は脂環式ポリイソシアネートをマロン酸ジアルキルエステル及びアセト酢酸エステルでブロックしたブロックポリイソシアネート及び(C)成分：ポリオール樹脂を必須成分として含有しており、これらの各成分の構成比率は目的に応じて任意に選択できるが、例えば、この3成分の合計固形分を基準に、(A)成分は20～80重量%、特に40～60重量%、(B)成分は3～20重量%、特に5～15重量%、(C)成分は10～50重量%、特に20～30重量%の範囲内が適している。

【0030】本プライマーは、これらの(A)成分、(B)成分及び(C)成分を有機溶剤に溶解又は分散せしめることにより得られるが、さらに必要に応じて着色顔料、体質顔料、触媒などを含有させることも可能である。

【0031】着色顔料として、酸化チタン、カーボンブ

(5)

特開2002-121462

7

ラック、黄鉛、黄土、黄色酸化鉄、ハンザエロー、ピグメントエロー、クロムオレンジ、クロムバーミリオン、パーマネントオレンジ、アンバー、パーマネントレッド、ブリリアントカーミン、ファストバイオレット、メチルバイオレットレーキ、群青、紺青、コバルトブルー、フタロシアニンブルー、ピグメントグリーン、ナフトールグリーンなどのソリッドカラー顔料などがあげられるが、これらのみに限定されない。これらは1種もしくは2種以上が使用できる。

【0032】本プライマーは、粘度8～20秒/フォードカップ#4/20℃に調整し、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装、静電塗装、浸漬塗装などによりプラスチック成型品に塗装することができる。塗装膜厚は、硬化塗膜に基いて10～40μmの範囲内が適している。本プライマーの塗膜自体は、60～120℃、好ましくは80～100℃で、5～40分間程度加熱することにより3次元に架橋反応した硬化塗膜を形成することができる。

【0033】本方法は、プラスチック成型品に本プライマーを塗装し、ついでその塗面に、着色ベース塗料及びクリア塗料を塗装することを特徴とするプラスチック成型品の塗装方法に関する。

【0034】具体的には、本方法は、本プライマーをプラスチック成型品に上記のようにして塗装し、その塗膜を硬化させてから、又は硬化させることなく、その塗面に上塗り塗料を塗装することによって行われる。

【0035】本方法におけるプラスチック成型品、本プライマーとその塗装方法などに関しては、本プライマーで説明したものが適用できる。

【0036】上塗り塗料は、本プライマーの硬化又は未硬化の塗面に塗装する塗料であり、既知のプラスチック用塗料が使用でき、例えば、水酸基含有アクリル樹脂を含有する着色ベース塗料(Y)及び2液型アクリル樹脂系クリア塗料(Z)をあげることができ、この両塗料を塗装して得られる複層の上塗り塗膜が特に好適である。

【0037】着色ベース塗料(Y)は、水酸基含有アクリル樹脂及び着色顔料を含有しており、これらを有機溶剤に混合してなる着色塗膜を形成する塗料であって、ポリイソシアネート化合物のような架橋剤は実質的に含有しておらず、この塗料(Y)の単独塗膜は架橋反応して3次元に硬化することはない。

【0038】水酸基含有アクリル樹脂としては、上記の本プライマーのポリオール樹脂(C)として例示した、水酸基含有単量体、アクリル系単量体、さらに必要に応じてその他の単量体を混合することによって得られる水酸基含有アクリル樹脂が好適に使用でき、水酸基価は20～100、特に40～60、酸価は20以下、特に5～10、重量平均分子量は4000～40000、特に6000～20000の範囲内が適している。

【0039】着色顔料としては、本プライマーで例示し

8

たソリッドカラー顔料に加え、さらにアルミニウム、酸化アルミニウム、蒸着アルミニウムなどの光輝性のメタリック顔料、酸化チタン又は酸化鉄で被覆された雲母フレークなどの光干渉性顔料なども包含しており、従って、着色ベース塗料(Y)による塗膜はソリッドカラー調塗膜、メタリック調塗膜、光干渉調塗膜を形成することができる。

【0040】着色ベース塗料(Y)は、粘度10～20秒/フォードカップ#4/20℃に調整し、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装、静電塗装、浸漬塗装などにより、プラスチック成型品の硬化又は未硬化の本プライマーの塗膜面に塗装することができる。塗装膜厚は、硬化塗膜に基いて10～40μmの範囲内が適している。着色ベース塗料(Y)の塗膜自体は、加熱しても3次元に架橋反応した硬化塗膜を形成することがない。

【0041】2液型アクリル樹脂系クリア塗料(Z)は、水酸基含有アクリル樹脂及びポリイソシアネートを含有する、無色透明又は有色透明の塗膜を形成する系クリア塗料である。

【0042】クリア塗料(Z)におけるアクリル樹脂は、水酸基価が100～180、好ましくは120～140で、かつ重量平均分子量が4000～15000、好ましくは6000～8000の範囲内のアクリル樹脂である。

【0043】具体的には、例えば、水酸基含有不飽和単量体及びアクリル系単量体、さらに必要に応じてその他の不飽和単量体併用して共重合せしめることによって調製することができる。

【0044】水酸基含有不飽和単量体は、1分子中に水酸基及び重合性不飽和二重結合をそれぞれ1個以上有する化合物であり、例えば、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、ヒドロキシブチル(メタ)アクリレートなどの炭素数が2～10のアルキレングリコールと(メタ)アクリル酸との等モル付加物があげられる。

【0045】アクリル系単量体は、(メタ)アクリル酸と炭素数が1～24のモノアルコールとのモノエステル化合物であって、具体的には、(メタ)アクリル酸メチル、(メタ)アクリル酸エチル、(メタ)アクリル酸プロピル、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸ヘキシル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアールなどがあげられる。

【0046】その他の不飽和単量体は、上記の水酸基含有不飽和単量体及びアクリル系単量体以外であって、しかも1分子中に1個以上の重合性不飽和二重結合を有する化合物であり、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、イタコン酸、マレイン酸、フマル酸、2-カルボキシエチル(メタ)アクリレート、2-カルボキシプロピル(メタ)アクリレート、5-カルボキシベンチ

ル(メタ)アクリレートなどのカルボキシル基含有不飽和化合物; グリシジル(メタ)アクリレート、アリルグリシジルエーテルなどのグリシジル基カルボキシル基含有不飽和化合物; パーフルオロブチルエチル(メタ)アクリレート、パーフルオロイソノルエチル(メタ)アクリレート、パーフルオロオクチルエチル(メタ)アクリレートなどのパーフルオロアルキル(メタ)アクリレート; スチレン、 α -メチルスチレン、ビニルトルエン、 α -クロルスチレンなどのビニル芳香族化合物; N、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N、N-ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、N-メチルプロピルアミノエチル(メタ)アクリレートなどの含窒素アルキル(メタ)アクリレート; アクリルアミド、メタクリルアミド、N-メチル(メタ)アクリルアミド、N-エチル(メタ)アクリルアミド、N-メチロール(メタ)アクリルアミド、N-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチルアミノプロピル(メタ)アクリルアミド、N、N-ジメチルアミノエチル(メタ)アクリルアミド等の重合性アミド類; 2-ビニルピリジン、1-ビニル-2-ピロリドン、4-ビニルピリジンなどの芳香族含窒素モノマー、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等の重合性ニトリルなどがあげられる。これらは単独で、又は2種以上複数で使用することができる。

【0047】アクリル樹脂は、上記の水酸基含有不飽和単量体、アクリル系単量体、さらに必要に応じてその他の不飽和単量体を併用し、溶液重合などの既知の方法により共重合せしめることによって調製することができる。

【0048】ポリイソシアネートは、1分子中に2個以上のイソシアネート基を有する化合物であり、このイソシアネート基は実質的ブロックされておらず、遊離状態で使用される。具体的には、脂肪族ポリイソシアネート化合物、脂環式ポリイソシアネート化合物及び芳香族ポリイソシアネート化合物などから選ばれた1種又は2種以上を使用することができる。このうち、脂肪族ポリイソシアネート化合物及び脂環式ポリイソシアネート化合物としては上記の本ブライマーで説明したものが好適に使用することができる。芳香族ポリイソシアネート化合物としては、例えば、キシリレンジイソシアネート、メタキシリレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート、ジフェニレンジイソシアネートなどがあげられる。また、これらのポリイソシアネート化合物とエチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブチレングリコール、ポリアルキレングリコール、トリメチロールプロパン、ヘキサントリオールなどのポリオールの水酸基に対してイソシアネート基が過剰量となる比率で反応させてなる生成物、これらのビュレ

タイプ付加物、イソシアヌル環タイプ付加物などもポリイソシアネートとして使用できる。

【0049】クリヤ塗料(Z)は、上記のアクリル樹脂及びポリイソシアネートを含有してなる無色透明又は有色透明塗膜を形成する塗料であり、さらに必要に応じて、上記した着色顔料を透明性を阻害しない程度に含有せしめることができ、これらを有機溶剤に混合せしめることにより得られ。

【0050】クリヤ塗料(Z)における各成分の比率は目的に応じて任意に選択できるが、上記のアクリル樹脂及びポリイソシアネート合計固形分比で前者は50~90重量%、特に60~80重量%、後者成分は10~50重量%、特に20~40重量%の範囲内が好ましい。

【0051】クリヤ塗料(Z)において、アクリル樹脂の水酸基とポリイソシアネートのイソシアネート基とは室温で反応しやすいので、長時間保存する場合はこの両成分をあらかじめ分離しておき、塗装直前に混合して使用することが好ましい。

【0052】クリヤ塗料(Z)は、粘度14~18秒/フォードカップ#4/20℃に調整し、エアスプレー塗装、エアレススプレー塗装、静電塗装、浸漬塗装などにより、着色ベース塗料(Y)の未硬化の塗面に塗装することができる。塗装膜厚は、硬化塗膜に基いて15~80 μ mの範囲内が適している。クリヤ塗料(Z)の塗膜自体は、室温~120℃、好ましくは80~100℃で、5~60分間程度加熱することにより3次元に架橋反応した硬化塗膜を形成することができる。

【0053】クリヤ塗料(Z)を、着色ベース塗料(Y)の未硬化の塗面に塗装すると、クリヤ塗料(Z)の塗膜中に含まれるポリイソシアネート化合物が着色ベース塗料(Y)の未硬化塗膜中に浸透して着色ベース塗料(Y)の塗膜も同時に3次元に架橋硬化させることができる。すなわち、着色ベース塗料(Y)を塗装し、その未硬化塗面にクリヤ塗料(Z)を塗装し、次いで室温~120℃、好ましくは80~100℃で、5~60分間程度加熱することにより、この両塗膜を同時に3次元に架橋硬化反応した複層上塗り塗膜を形成することができる。

【0054】したがって本方法によれば、ブライマー塗膜及び上塗り塗膜は、120℃以下、好ましくは80~100℃で、5~60分間程度加熱することによって硬化させることができるので、被塗物としてのプラスチック成型品が熱変形又は変質することは全くない。

【0055】そして、この塗装工程でゴミ、ブツが発生しても、両塗膜を硬化してから、3~7日またはそれ以上経過してから、その部分を研磨除去し、その部分及び周辺部に本ブライマー、着色ベース塗料(Y)及びクリヤ塗料(Z)を用いて補修塗装して形成した塗膜との層間付着性が顕著に優れていた。

【0056】

(7)

特開2002-121462

11

【実施例】以下に、本発明に関する実施例及び比較例について説明する。部及び%はいずれも重量を基準にしており、また塗膜の膜厚は硬化塗膜についてである。

【0057】1. 試料の調製

1) 塩素化ポリオレフィン (A)

(A-1)：特許第2790621号の実施例の記載に従って行なった。メルトインデックスが14g/10分(測定法：ASTM D123-62T)のアイソタクチックポリプロピレン4Kgを四塩化炭素80リットルに加圧下で均一に溶解し、100～110℃の温度で紫外線を照射しつつ塩素ガスを吹き込み塩素化を行なって、塩素含有率20重量%、融点75℃、重量平均分子重60000の塩素化ポリオレフィンを得た。

【0058】(A-2)：(A-1)と同様にして、組成及びメルトインデックスが異なるアイソタクチックポリプロピレンを用いて、塩素含有率20重量%、融点60℃、重量平均分子重55000の塩素化ポリオレフィンを得た。

【0059】(A-3)：(A-1)と同様にして、組成及びメルトインデックスが異なるアイソタクチックポリプロピレンを用いて、塩素含有率20重量%、融点100℃、重量平均分子重70000の塩素化ポリオレフィンを得た。(比較用)

2) ブロックポリイソシアネート (B)

(B-1)：窒素雰囲気下で、フラスコ内に1,6-ヘキサメチレンジイソシアネート100部及びブタンジオール1,2部を仕込み、攪拌しながら80℃で2時間保持した。その後、温度を60℃に保持し、テトラブチルアンモニウムアセテートを添加、収率が30%になった時点でりん酸を添加し反応を停止した。反応液をろ過した後、薄膜蒸発缶を用いて未反応の1,6-ヘキサメチレンジイソシアネートを除去し、25℃における粘度が3800mPa・s、イソシアネート含有量21.0%のポリイソシアネートを得た。

【0060】窒素雰囲気下で、このポリイソシアネート100部及びキシレン39部をフラスコに仕込み、マロン酸ジエチル42部、アセト酢酸エチル34部、28%ナトリウムメチラート溶液0.8部の混合物を室温で徐々に添加した。添加終了後、60℃で6時間反応を続けた。その後、ブタノール14部を添加し、十分攪拌した。樹脂分75%、ブロックされたイソシアネート基の含有量(NCOとして)9.1%のブロックポリイソシアネート溶液を得た。このブロックポリイソシアネート溶液を5℃で2週間貯蔵しても結晶化せず、溶液状態を維持した。

【0061】3) ポリオール樹脂 (C)

(C-1)：無水フタル酸240部、トリメチロールプロパン230部及びヤシ油脂肪酸175部を常法によりエステル化反応させて水酸基価80、酸価15、数平均分子重8000の脂肪酸変性ポリエステルポリオール樹

12

脂を得た。

【0062】4) 1液型ベース塗料 (Y)

「ソフレックス415」(関西ペイント社製、商品名、水酸基含有アクリル樹脂を主成分とする有機溶剤系メタリック塗料で、架橋剤を含んでいない)。

【0063】5) 2液型クリア塗料 (Z)

「ソフレックス415」(関西ペイント社製、商品名、水酸基含有アクリル樹脂及びポリイソシアネート化合物を主成分とする有機溶剤系クリア塗料)。

【0064】2. 実施例及び比較例

実施例 1

塩素化ポリオレフィン(A-1)50部(固形分)、ブロックポリイソシアネート(B-1)10部(固形分)、ポリオール樹脂(C-1)40部(固形分)、チタン白顔料80部をキシレン/トルエン=1/1(重量比)の混合溶剤に混合、分散し、粘度1秒/フォードカップ#4/20℃に調整されたプライマーを得た。

【0065】実施例 2

塩素化ポリオレフィン(A-2)50部(固形分)、ブロックポリイソシアネート(B-1)10部(固形分)、ポリオール樹脂(C-1)40部(固形分)、チタン白顔料80部をキシレン/トルエン=1/1(重量比)の混合溶剤に混合、分散し、粘度1秒/フォードカップ#4/20℃に調整されたプライマーを得た。

【0066】比較例 1

塩素化ポリオレフィン(A-3)50部(固形分)、ブロックポリイソシアネート(B-1)10部(固形分)、ポリオール樹脂(C-1)40部(固形分)、チタン白顔料80部をキシレン/トルエン=1/1(重量比)の混合溶剤に混合、分散し、粘度1秒/フォードカップ#4/20℃に調整されたプライマーを得た。

【0067】比較例 2

塩素化ポリオレフィン(A-2)60部(固形分)、ポリオール樹脂(C-1)40部(固形分)、チタン白顔料80部をキシレン/トルエン=1/1(重量比)の混合溶剤に混合、分散し、粘度13秒/フォードカップ#4/20℃に調整されたプライマーを得た。

【0068】実施例 3

実施例1で得たプライマーを、自動車車体外装用グレードのポリプロピレン(脱脂処理済み)に膜厚が15μmになるようにスプレー塗装を行ない、室温で3分間放置してから、その未硬化塗面に1液型ベース塗料(Y)「ソフレックス415」を膜厚が15μmになるようにスプレー塗装を行ない、室温で3分間放置してから、2液型クリア塗料(Z)「ソフレックス415」を膜厚が35μmになるようにスプレー塗装を行ない、ついで100℃で30分間加熱してこれらの塗膜を同時に硬化させた。

【0069】実施例 4

実施例2で得たプライマーを、自動車車体外装用グレー

13

Dのポリプロピレン（脱脂処理済み）に膜厚が15 μ mになるようにスプレー塗装を行ない、室温で3分間放置してから、その未硬化塗面に1液型ベース塗料（Y）「ソフレックス415」を膜厚が15 μ mになるようにスプレー塗装を行ない、室温で3分間放置してから、2液型クリヤ塗料（Z）「ソフレックス415」を膜厚が35 μ mになるようにスプレー塗装を行ない、ついで100℃で30分間加熱してこれらの塗膜を同時に硬化させた。

【0070】比較例 3

比較例1で得たプライマーを、自動車車体外装用グレードのポリプロピレン（脱脂処理済み）に膜厚が15 μ mになるようにスプレー塗装を行ない、室温で3分間放置してから、その未硬化塗面に1液型ベース塗料（Y）「ソフレックス415」を膜厚が15 μ mになるようにスプレー塗装を行ない、室温で3分間放置してから、2液型クリヤ塗料（Z）「ソフレックス415」を膜厚が35 μ mになるようにスプレー塗装を行ない、ついで100℃で30分間加熱してこれらの塗膜を同時に硬化させた。

【0071】比較例 4

比較例2で得たプライマーを、自動車車体外装用グレードのポリプロピレン（脱脂処理済み）に膜厚が15 μ mになるようにスプレー塗装を行ない、室温で3分間放置してから、その未硬化塗面に1液型ベース塗料（Y）「ソフレックス415」を膜厚が15 μ mになるようにスプレー塗装を行ない、室温で3分間放置してから、2液型クリヤ塗料（Z）「ソフレックス415」を膜厚が35 μ mになるようにスプレー塗装を行ない、ついで100℃で30分間加熱してこれらの塗膜を同時に硬化させた。

【0072】3. 実施例3、4及び比較例3、4で形成さ*

(8)

特開2002-121462

14

*れた複層塗膜についての性能試験を行なった。その結果を表1に示した。

【0073】

【表1】

表1

	実施例		比較例	
	3	4	3	4
プライマー	実施例	実施例	比較例	比較例
性能試験				
付着性	○	○	×	○
耐水性	○	○	×	○
リコート性	○	○	○	×

【0074】性能試験方法は下記のとおりである。

【0075】付着性：塗膜面に素地に造るようにカッターで切り込み線を入れ、大きさ2mm×2mmのマスキングを100個作り、その表面に粘着セロハンテープを貼着し、20℃においてそれを急激に剥離した後のマスキングの残存塗膜数を調べ他。○は100個残存、△は99～95個残存、×は94個以下残存を示す。

【0076】耐水付着性：塗装したバンパーの一部を切り取り、40℃の温水に10日間浸漬し、引き上げて乾燥してから、上記の付着性試験と同様にして付着性試験を行なった。評価基準も同じである。

【0077】リコート付着性：実施例及び比較例で形成された複層塗膜を室温で7日間放置し、その塗面に同一塗料を再塗装し硬化させてから、室温で3日間放置した後、上記の付着性試験と同様にして付着性試験を行なった。評価基準も同じである。

フロントページの続き

(51)Int.Cl.

識別記号

F I

シーコード（参考）

C 08 J 7/04

C E S

C 08 J 7/04

C E S Z

C 09 D 5/00

C 09 D 5/00

D

175/04

175/04

// C 08 L 23:10

C 08 L 23:10

(72)発明者 小野 桂太

愛知県西加茂郡三好町大字訪生字平地1番

地 関西ペイント株式会社内

(9)

特開2002-121462

F ターム(参考) 4D075 AE03 CA13 CB06 DA23 DB35
DB36 DB37 DB42 DB48 DB50
DB53 DC11 DC18 EA07 EA10
EA41 EA43 EB13 EB14 EB20
EB22 EB35 EB38 EB45 EB52
EC11
4F006 AA12 AA14 AB13 AB24 AB35
AB37 BA01 CA04
4J038 CB031 CB032 CB091 CB092
CB121 CB122 CB171 CB172
CP031 CP032 CP041 CP042
DG111 DG112 DG191 DG192
DG301 DG302 DG321 DG322
MA12 MA14 NA12 PA13 PA14
PC08

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.